

(54) PHENOXYPROPIONIC ACID GLYCIDYL ESTER DERIVATIVE, ITS PREPARATION AND HERBICIDE

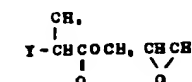
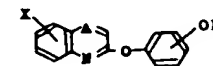
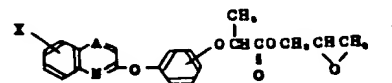
- (11) 57-203066 (A) (43) 13.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-86987 (22) 8.6.1981
 (71) NISSAN KAGAKU KOGYO K.K. (72) ITSUTSUNE SAKATA(4)
 (51) Int. Cl.³ C07D215/22, A01N43/42, A01N43/60

NEW MATERIAL: A phenoxypropionic acid glycidyl ester derivative shown by the formula I (A is CH₃ or N; X is H, halogen, or trifluoromethyl).

EXAMPLE: α -[4-(6-Chloroquinoxalyl-2-oxy)phenoxy] propionic acid glycidyl ester.

USE: A herbicide. Having improved herbicidal actions especially on gramineous plants, exhibiting no phytotoxicity on broadleaf plants such as cotton, soybean, beet, colza, Japanese radish, kohlrabi, eggplant, etc. Usable by soil treatment or foliar treatment.

PROCESS: A phenoxyphenol derivative shown by the formula II or its salt is reacted with an α -halogenopropionic acid glycidyl ester shown by the formula III (Y is halogen) in an inert solvent such as methyl ethyl ketone, etc. in the presence of an acid acceptor such as potassium carbonate, etc., to give a compound shown by the formula I.

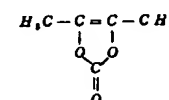
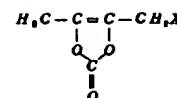
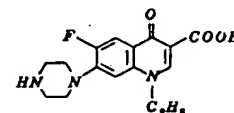
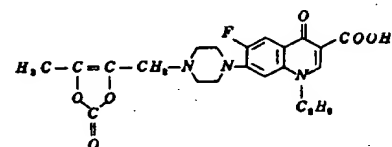
**(54) NOVEL QUINOLINECARBOXYLIC ACID DERIVATIVES, THEIR PREPARATIONS, AND ANTIBACTERIAL AGENT COMPRISING THEM AS ACTIVE INGREDIENT**

- (11) 57-203067 (A) (43) 13.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-88061 (22) 10.6.1981
 (71) KANEBO K.K. (72) FUMIO SAKAMOTO(2)
 (51) Int. Cl.³ C07D215/56, A61K31/495

NEW MATERIAL: A 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-[4-(5-methyl-2-oxo-1,3-dioxolene-4-yl)methyl-1-piperazinyl] quinoline-3-carboxylic acid shown by the formula I or its salt.

USE: A synthetic antibacterial agent. Having strong antibacterial activity not only against Gram-negative bacteria but also against Gram-positive bacteria, improved oral absorption or bioavailability, useful for remedying various kinds of infectious diseases.

PROCESS: A compound shown by the formula II is reacted with a compound shown by the formula III (X is halogen), and, if necessary, converted into a salt, to give a compound shown by the formula I. The compound shown by the formula III is a novel compound, and synthesized by halogenating 4,5-dimethyl-2-oxo-1,3-dioxolene shown by the formula IV.

**(54) NOVEL 1-PHENYLISOQUINOLINE DERIVATIVE**

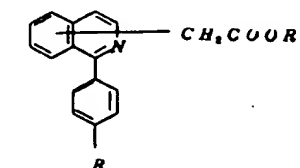
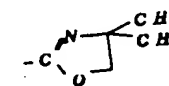
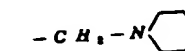
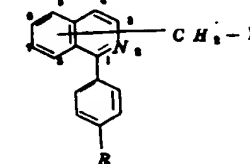
- (11) 57-203068 (A) (43) 13.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-86832 (22) 8.6.1981
 (71) TEIKOKU ZOKI SEIYAKU K.K. (72) YASUSHI SUZUKI(8)
 (51) Int. Cl.³ C07D217/00, A61K31/47, C07D217/14, C07D217/16,
 C07D413/06/(C07D413/06, C07D217/00, C07D263/00)

NEW MATERIAL: A 1-phenylisoquinoline derivative shown by the formula I (R is H, halogen, or lower alkyl; Y is CH₂-OR₁, group shown by the formula II, -CH=NNHCONH₂, or group shown by the formula III; R₁ is H, lower alkanoyl, organic phosphoric ester residue, with the proviso that the group -CH₂-Y is linked to the 3-, 4- or 5-position of isoquinoline ring) or its salt.

EXAMPLE: 1-(4-Chlorophenyl)-5-(2-hydroxyethyl)isoquinoline.

USE: Having analgesic and antiphlogistic action, useful as a drug. Having low disorder inducing action on apparatus digestorius.

PROCESS: For example, a compound shown by the formula IV is reacted with a complex metal hydride such as lithium aluminum hydride, etc. in an inert solvent such as ethyl ether, etc. at room temperature ~ the reflux temperature of the reaction mixture, preferably at 25~60°C, to give a compound shown by the formula I where Y is CH₂-OR₁.



Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-203066

⑪ Int. Cl.³
C 07 D 215/22
A 01 N 43/42
43/60

識別記号
1 0 1
1 0 1

庁内整理番号
6675-4C
7055-4H
7055-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月13日
発明の数 3
審査請求 未請求
(全 6 頁)

⑭ フェノキシプロピオン酸グリシジルエステル
誘導体およびその製法並びに除草剤

⑮ 特 願 昭56-86987

⑯ 出 願 昭56(1981)6月8日

⑰ 発 明 者 坂田五常

船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 沼田達雄

船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 草野和也

船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者

学工業株式会社中央研究所内

猪飼隆

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
1470日産化学工業株式会社生物
化学研究所内

㉑ 発 明 者

小口寿彦

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
1470日産化学工業株式会社生物
化学研究所内

㉒ 出 願 人

日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町3丁目
7番地1

明 細 書

1 発明の名称

フェノキシプロピオン酸グリシジルエステル
誘導体およびその製法並びに除草剤

2 特許請求の範囲

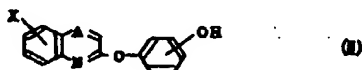
(1) 一般式 (I) :



(式中、AはOHまたは塩基原子を換わし、
Xは水素原子、ハロゲン原子、またはトリ
フルオロメチル基を換わす。)

で換わされるフェノキシプロピオン酸グリシ
ジルエステル誘導体。

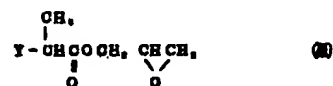
(2) 一般式 (II) :



(式中、AはOHまたは塩基原子を換わし、
Xは水素原子、ハロゲン原子、またはトリ

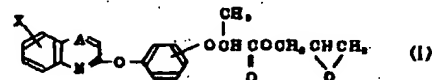
フルオロメチル基を換わす。)で換わされる
フェノキシプロピオン酸グリシジルエステル
誘導体または、その塩

一般式 (III) :



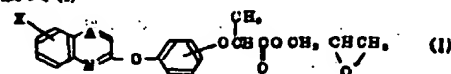
(式中、Yはハロゲン原子を換わす。)で換
わされるα-ハロゲンプロピオン酸グリシ
ジルエステルとを不活性溶媒中で、酸受容体の
存在下で反応させることを特徴とする

一般式 (I) :



(式中、AおよびXは、前記と同じ意味を換
わす。)で換わされるフェノキシプロピオン
酸グリシジルエステル誘導体の製法。

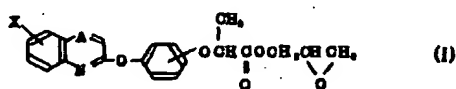
(3) 一般式 (I) :



(式中、AはOH または酸素原子を換わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはトリフルオロメチル基を換わす。)で換わされるフェノキシプロピオン酸グリシルエステル誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする選択性除草剤。

△発明の詳細な説明

本発明は一般式(I)：



(式中、AはOH または酸素原子を換わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはトリフルオロメチル基を換わす。)

で換わされるフェノキシプロピオン酸グリシルエステル誘導体、その誘導体および酸誘導体を有効成分とする選択性除草剤に関するものである。

上記一般式(I)で換わされるフェノキシプロピオン酸グリシルエステル誘導体(以下単に本発

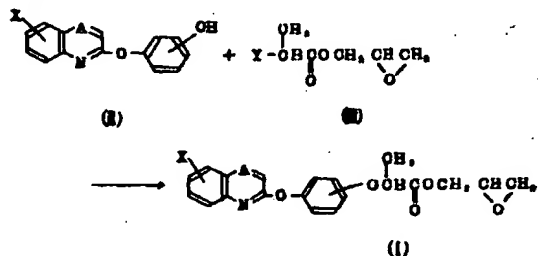
明化合物という。)は、文献未載の新規化合物であり、除草剤の有効成分として有用な化合物である。

従来、ある種のα-[4-(2-ピリジリルオキシ)フェノキシ]脂肪酸グリシルエステル誘導体が除草活性を有することが知られている(特開昭54-39031号公報参照)が、これらはフェノキシ基の置換基がアリール基とピリジリル基に限定されているものである。

本発明化合物は、一般式(I)に示されるようにフェノキシ基に有する置換基が縮合含酸素ヘテロ環、別ち、キノリル基およびキノキサリル基である化合物群で、異なる化学構造を有する新規化合物群であり、かつまた土壌処理および葉面処理のいずれにかいても、特に禾本科植物に対し優れた除草効果を有するものであり、一方、大豆、ビート、ナタネ、ダイコン、カンランおよびナスなどの広葉作物に対しては被害はほとんどないという特色を有しているものである。本発明化合物の製法としては、下記反応式に従

って容易に製造できる。

反応式



(上記反応式中、AはOH または酸素原子を換わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはトリフルオロメチル基を換わし、Yはハロゲン原子を換わす。)

上記の反応は、酸受容体の存在下、不活性溶媒中において通常1〜12時間加熱還流して行なわれる。不活性溶媒としてメチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等の一般の不活性溶媒が用いられ、酸受容体としては炭酸カリウム等が用いられる。反応式中、Yで

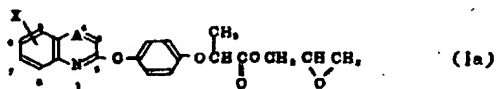
換わされるハロゲン原子としては、通常塩素又は臭素が使用される。

反応液を冷水に注いで過剰な有機溶媒を抽出し有機溶媒層を水洗、乾燥後溶媒を留去すれば、ほぼ純粋な本発明化合物が得られる。

この様にして合成した本発明化合物の具体例について、その物性とともにより第1表及び第2表に記載する。但し、本発明化合物は、これらのみに限定されるものではない。

第 1 表

次式 Ia：

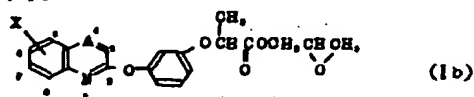


で換わされる化合物の合成

化合物名	X	A	性状・物性
1	6-O ₂	H	白色結晶 mp 83~86℃
2	7-Br	H	" mp 102~104℃
3	6-F	H	" mp 82~85℃
4	6-OP ₂	H	" mp 72~75℃
5	H	H	" mp 87~90℃
6	H	CH	" mp 56~59℃

図 2 表

式 1b :



て表わされる化合物の合成

化合物名	X	A	性状・物性
7	6-O ₂	H	淡黄色液体 mp ~20℃, n_D^{20} 1.5892
8	7-Br	H	" mp ~15℃, n_D^{20} 1.5932

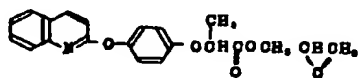
ロマトグラフィーで精製すると本発明化合物 1 の白色結晶 (0.9g) が得られる。

mp 83~86℃。

NMR (CDCl₃, δ-値) : 1.63 (d, 3H), 2.5~2.6 (m, 2H), 3.0~3.5 (m, 1H), 3.9~4.6 (m, 2H), 4.81 (q, 1H), 7.08 (q, 4H), 7.61 (bs, 2H), 8.00 (bs, 1H), 8.62 (s, 1H)。

合成例 2

α-(4-(キノリル-2-オキシ)フェノキシ)プロピオン酸グリシジルエステルの合成



(本発明化合物 6)

4-(キノリル-2-オキシ)フェノール (1.7g), α-ブロムプロピオン酸グリシジルエステル (1.7g), 及び無水炭酸カリウム (1.0g) を加えたアセトニトリル溶液 100ml を 8 時間加熱還流させる。

合成例 1 と同様の後処理方法、精製方法によつ

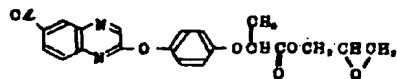
特開 57-203066(3)

第 1 表及び第 2 表中の本発明化合物は、以下の合成例、配合例および試験例について参照される。

次に、本発明化合物について、具体的な合成例を挙げて説明する。

合成例 1

α-[4-(6-クロロキノリル-2-オキシ)フェノキシ]プロピオン酸グリシジルエステルの合成



(本発明化合物 1)

4-(6-クロロキノリル-2-オキシ)フェノール (1.5g), α-ブロムプロピオン酸グリシジルエステル (1.7g), 及び無水炭酸カリウム (2.0g) を加えたアセトニトリル溶液 100ml を 5 時間加熱還流させる。

反応終了後、不溶物を分別し、母液を減圧下濃縮し、得られる油状残渣をシリカゲルカラムク

で本発明化合物 6 の白色結晶 (0.9g) が得られる。 mp 56~59℃。

NMR (CDCl₃, δ-値) : 1.75 (d, 3H), 2.5~2.7 (m, 1H), 2.80 (t, 1H), 3.1~3.5 (m, 1H), 3.9~4.6 (m, 2H), 4.80 (q, 1H), 7.04 (q, 4H), 7.1~7.1 (m, 6H)。

本発明化合物を除草剤として施用するにあつては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、硅藻土等の固体担体あるいは水、アルコール類 (メタノール、エタノール等)、芳香族炭化水素類 (ベンゼン、トルエン、キシレン等)、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類 (酢酸エチル等)、酸アミド類 (ジメチルホルムアミド等) をどの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

また、必要に応じて殺菌剤または散布時に他種の

除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物剤、共力剤などと混合施用しても良い。

上記の他種の除草剤としては、例えば、3-(4-メチルフェニルエチルオキシフェニル)-1-メチル-1-メトキシウレア及びファーム・ケミカルズ・ハンドブック (Farm Chemicals Handbook)、第67版(1981)、に記載されている化合物などがある。

次に、本発明化合物を有効成分とする除草剤の配合例を示す。なお、以下の配合例において「部」は重量部を意味する。

配合例1 水和剤

本発明化合物A1	50部
ジークライトA(商品名)	44部
ソルゴール8059(界面活性剤、東邦化学製)	2部
カーブレッタス(固着防止剤、塩野義製薬製)	2部

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。使用に際しては上記水和剤を水で50～1000倍に希釈して、有効成分量が10アール当たり5～1000gになるように散布する。

ことができ、その施用濃度は適用場面、施用時期、施用方法、対象草種、栽培作物等により差異はあるが、一般には有効成分量として10アール当たり5～1000g程度が適当である。

次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

試験例1 土壌処理による除草効果試験

縦15cm、横22cm、深さ6cmのプラスチック製箱に堅固した洪積土壌を入れ、イネ、ノビエ、メヒシバ、コブカザ、スベリヒユ、ヘキダメギク、イヌガラシを混播し、約15cm覆土した後有効成分量が所定の割合となるように土壌表面へ均一に散布した。

散布の際の薬液は、前記配合例の水和剤または乳剤を水で希釈して小容量スプレーで全面に散布した。薬液散布3週間後に各種雑草に対する除草効果を下記の判定基準に従い調査した。

結果は第3表に示す。

判定基準

5…除草率90%以上(ほとんど完全枯死)

配合例2 乳剤

本発明化合物A2	20部
キシレン	75部
ソルゴール2680(界面活性剤、東邦化学製)	5部

以上を均一に混合して乳剤とする。使用に際しては上記乳剤を水で50～1000倍に希釈して、有効成分量として10アール当たり5～1000gを散布する。

本発明化合物は、土壌散布または葉面散布のいずれの処置においても各種雑草、特に禾本科雑草に対しては極めてすぐれた除草効力を示す一方広葉の栽培作物、例えば、綿、大豆、小豆、粟、豆、ビート、ナタネ、ダイコン、カンタン、ナス、等に対する被害は認められない。

従って本発明化合物は農園薬分野、特に畑地用除草剤として広葉作物の栽培時における禾本科雑草の選択的防除には好適である。

なお、本発明化合物は畑地、水田、果樹園などの農園薬分野以外に運動場、空地、緑地場など非農耕地における各種雑草の防除にも適用する

4…除草率70～90%

3…除草率40～70%

2…除草率20～40%

1…除草率5～20%

0…除草率5%以下(ほとんど効力なし)

但し、上記の除草率は、薬剤処理区の地上部生草量および無処理区の地上部生草量を測定して下記の式により求めたものである。

$$\text{除草率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の地上部生草量}}{\text{無処理区の地上部生草量}} \right) \times 100$$

第 3 表

化合物 No	有効成分の 純重量(%)	種	ノ ビ エ	ノ ビ シ バ	コ ア カ ザ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ メ ギ ク	イ ヌ ガ ラ シ
1	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
2	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
3	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
4	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
5	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
6	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
7	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
8	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0

試験例2 庭菜処理による除草効果試験

縦15cm、横22cm、深さ6cmのプラスチック製箱に収容した供試土壌を入れ、イネ、ノビエ、ノビシバ、コアカザ、スベリヒユ、ハキダメギク、イヌガラシの種子をそれぞれスポット状に播種し、約15cm覆土した。各種雑草が2～3葉期に達したとき、有効成分量が所定の割合となるように庭菜部へ均一に散布した。

散布の際の薬液は前記配合例の水和剤または乳剤を水で希釈し、小型スプレーで各種雑草の庭菜部の全面に散布した。

薬液散布2週間後、各種雑草に対する除草効果を試験例1の判定基準に従い調査した。

結果は第4表に示す。

第 4 表

化合物 No	有効成分の 純重量(%)	種	ノ ビ シ バ	ノ ビ エ	コ ア カ ザ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ メ ギ ク	イ ヌ ガ ラ シ
1	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
2	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
3	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
4	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
5	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
6	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
7	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0
8	50	5	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	5	0	0	0	0

試験例3 栽培作物に対する薬害試験(庭菜処理)

縦15cm、横22cm、深さ6cmのプラスチック製箱に収容した供試土壌を入れ、梅、大豆、ビート、ナタネ、ダイコン、カンラン、ナスの種子をそれぞれスポット状に播種し、約15cm覆土した。各種作物が初生葉展開期に達したとき、有効成分量が所定の割合となるように庭菜部に均一に散布した。

散布の際の薬液は前記配合例の水和剤または乳剤を水で希釈し、小型スプレーで各種作物の庭菜部の全面に散布した。

薬液散布2週間後、各種作物に対する薬害を下記判定基準に従い調査した。

結果は第5表に示す。

判定基準

- 5…作物はほとんど完全枯死
- 4…・に対する薬害が顕著
- 3…・・薬害が認められる
- 2…・・薬害が若干認められる
- 1…・・薬害はほとんど認められない
- 0…・・薬害は認められず

化合物 No.	有効成分の 処理量(%)	糖	大 豆	グ イ コ ン	カ ン ラ ン	ナ ス	ビ ー ト
1	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
2	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
3	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
4	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
5	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
6	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
7	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0
8	50	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.